

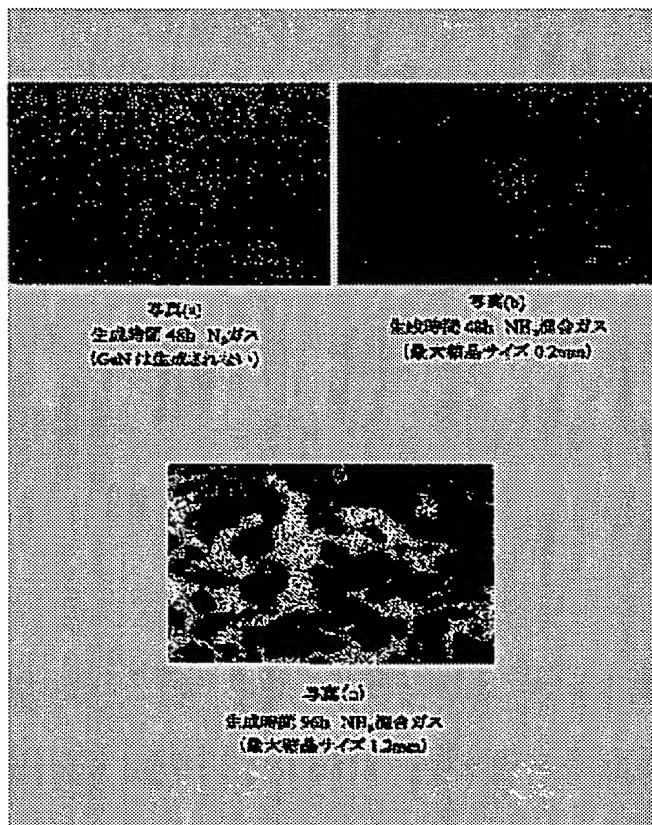
## METHOD OF MANUFACTURING GaN SINGLE CRYSTAL

Patent number: JP2002293696  
Publication date: 2002-10-09  
Inventor: SASAKI TAKATOMO; MORI YUSUKE; YOSHIMURA MASASHI  
Applicant: JAPAN SCIENCE & TECH CORP  
Classification:  
- International: **C30B29/38; C30B29/10; (IPC1-7): C30B29/38**  
- european:  
Application number: JP20010097551 20010329  
Priority number(s): JP20010097551 20010329

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002293696

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an improved method of manufacturing a novel bulk GaN single crystal which is capable of making a the number of nucleus formation, crystal size and total crystal yield higher by improving a growth rate. **SOLUTION:** The method of manufacturing the GaN single crystal by reacting gallium raw material substance in the presence of at least either of sodium substance and gallium substance under a pressurized gaseous nitrogen atmosphere, in which the pressure reaction is effected by at least partly replacing the atmosphere gaseous nitrogen with ammonia.



Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-293696  
(P2002-293696A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

D 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2001-97551(P2001-97551)

(22)出願日 平成13年3月29日(2001.3.29)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 佐々木 孝友

大阪府吹田市山田西2-8

(72)発明者 森 勇介

大阪府交野市私市8-16-9

(72)発明者 吉村 政志

広島県福山市延広町2-10

(74)代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

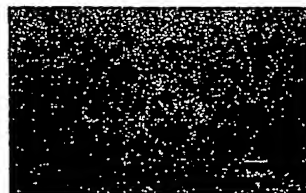
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 GaN単結晶の製造方法

(57)【要約】

【課題】 成長速度を向上させて、核発生数、結晶サイズ、そしてトータルの結晶収量をより増大させることのできる、改良された新しいバルクGaN単結晶の製造方法を提供する。

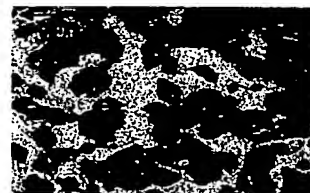
【解決手段】 ガリウム原料物質をナトリウム物質およびカリウム物質の少くともいずれかの存在下に窒素ガス加圧雰囲気下に反応させてGaN単結晶を製造する方法において、雰囲気窒素ガスの少くとも一部をアンモニアで置換して加圧反応させる。



写真(a)  
生成時間 48h N<sub>2</sub>ガス  
(GaN は生成されない)



写真(b)  
生成時間 48h NH<sub>3</sub>混合ガス  
(最大結晶サイズ 0.2mm)



写真(c)  
生成時間 96h NH<sub>3</sub>混合ガス  
(最大結晶サイズ 1.2mm)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガリウム原料物質をナトリウム物質およびカリウム物質の少なくともいずれかの存在下に窒素ガス加圧雰囲気下に反応させて GaN 単結晶を製造する方法において、雰囲気窒素ガスの少なくとも一部をアンモニアで置換して加圧反応させることを特徴とする GaN 単結晶の製造方法。

【請求項 2】 ガリウム原料物質は金属ガリウムであって、ナトリウム物質とカリウム物質は、金属のナトリウムとカリウムであることを特徴とする請求項 1 の GaN 単結晶の製造方法。

【請求項 3】 アンモニアを 20 体積%以下混合して置換することを特徴とする請求項 1 または 2 の GaN 単結晶の製造方法。

【請求項 4】 窒素ガスとアンモニアの混合ガスの圧力を 10～100 atm とすることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかの GaN 単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この出願の発明は、GaN 単結晶の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、GaN バルク単結晶の製造において、成長速度を向上させることのできる高効率な GaN 単結晶の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術と発明の課題】 窒化ガリウム：GaN は、青色発光素子の材料として注目されている。

【0003】そして、窒化ガリウムは、エピタキシャル成長による薄膜として、例えば、サファイア基板を用いたヘテロエピタキシャル成長によるものが知られている。

【0004】しかしながら、このような薄膜としての窒化ガリウムには、基板と薄膜との格子定数差（13.8%）、熱膨張係数差（25.5%）、および、壁開面の違いがネックとなり、基板との整合性が悪いことから、十分な結晶性を得ることが難しいという問題がある。

【0005】このような問題点を考慮して、窒化ガリウム単結晶基板上にホモエピタキシャル成長によるデバイスを作製する方法が検討されており、その基板となるバルク状窒化ガリウム単結晶の実現が重要な課題となっている。

【0006】従来、GaN、AlN などの窒化物バルク結晶は、融点における窒素の平衡蒸気圧が 1 万気圧以上であるため、GaN の融液成長では 1200℃、8000 気圧、AlN ではそれ以上の高温・高圧を必要とするという問題があった。このような状況において、Na をフラックスに用いることで、温度 750℃・窒素ガス 50 気圧という比較的低温・低圧で GaN を合成できることが見出された。だが一方で、この方法の場合には、結晶の成長速度が遅いという問題があった。

【0007】そこで、この出願の発明は、成長速度を向上させて、核発生数、結晶サイズ、そしてトータルの結晶収量をより増大させることのできる、改良された新しいバルク GaN 単結晶の製造方法を提供することを課題としている。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 この出願の発明は、前記の課題を解決するものとして、ガリウム原料物質をナトリウム物質およびカリウム物質の少なくともいずれかの存在下に窒素ガス加圧雰囲気下に反応させて GaN 単結晶を製造する方法において、雰囲気窒素ガスの少なくとも一部をアンモニアで置換して加圧反応させることを特徴とする GaN 単結晶の製造方法を提供する。

【0009】また、この出願の発明は、第 2 には、ガリウム原料物質は金属ガリウムであって、ナトリウム物質とカリウム物質は、金属のナトリウムとカリウムであることを特徴とする GaN 単結晶の製造方法を提供し、第 3 にはアンモニアを 20 体積%以下に混合することを特徴とする GaN 単結晶の製造方法を、第 4 には、窒素ガスとアンモニアの混合ガスの圧力を 10～100 atm とすることを特徴とする GaN 単結晶の製造方法を提供する。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 この出願の発明は前記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0011】まず、この出願の発明においては、ガリウム原料物質としては、単体金属、合金、化合物の各種のものでよいが、なかでもガリウムの単体金属の使用が取扱いの上からも好適である。一方、この発明では、フラックスとして、ナトリウム物質とカリウム物質のいずれか一方もしくはその両者を用いるが、これらの物質は、単体金属、あるいは金属化合物の各種のものであってよい。なかでも、単体金属としてのナトリウム、カリウムを用いるのが好適である。

【0012】ガリウム原料物質と、これらのナトリウム、カリウム物質との使用割合は、適宜であってよいが、一般的には、Ga 過剰量を用いることが考慮される。もちろん、このことは限定的ではない。

【0013】反応は、ステンレス容器等の耐熱、耐圧性、そして非反応性の容器内において行うことができる。反応温度は、通常は 600℃～1000℃の範囲でよく、雰囲気圧力は、500 atm 程度まで考慮されるが、実際的には、窒素ガスのアンモニアによる置換の度合い、つまりアンモニアの混合の度合いと、反応温度とを考慮して決めることができる。この際には、温度が低い場合にはアンモニアの液化によって圧力の上昇が難しくなることが当然のこととして考慮される。

【0014】たとえば、圧力については、限定的ではないが目安として、10～100 atm とすることができ

る。そして、この発明の特徴として、加圧雰囲気中のガスについては、窒素 ( $N_2$ ) ガスの少なくとも一部をアンモニアにより置換した混合ガスを用いる。

【0015】アンモニアは窒素に比べて自由エネルギーが大きく、反応性が窒素に比べて大きいことから、アンモニアの置換混合によって、GaN単結晶の成長速度は、窒素ガス単体の場合に比べて、顕著に向上し、より低い温度と、より低い圧力下でも、高品質のGaN単結晶が効率的に育成されることになる。アンモニアによる置換については、この発明では、窒素ガスの全てをアンモニアで置換した状態のアンモニアガスを反応に用いてもよいし、一部をアンモニアにより置換した混合ガスであってもよい。混合ガスにおける混合の割合も、反応温度と圧力を考慮して適宜に決めることができる。たとえば50体積%以下、さらに実際的には、20体積%以下程度とすることも考慮される。

\*

#### 出発原料の秤量値と生成条件(生成圧力による変化)

サンプル名	Ga(g)	Na(g)	使用ガスボンベ	生成時間(h)	生成圧力(atm)
(a)	0.889	0.791	窒素100%	48	50
(b)	0.889	0.791	窒素希釈アンモニア4%	48	50
(c)	0.889	0.791	窒素希釈アンモニア4%	96	50

【0021】結晶育成後、放冷し常温まで下がってからつぼを取り出し残留Naをエタノール、蒸留水を用いて処理し、つぼを半分に割り光学顕微鏡で観測したところ図1(a)(b)(c)のような光学顕微鏡による写真観察の結果が得られた。

【0022】これより、生成時間が48時間で窒素ガスのみで育成したサンプル(a)は光学顕微鏡を用いて評価してもX線解析測定でもGaNの生成を確認することはできなかった。同じく生成時間が48時間で窒素希釈のアンモニア4%の混合ガスを用いて育成した(b)は、個々の結晶サイズは約0.1mm程度ではあるがGaNの生成を光学顕微鏡を用いて確認することができた。次に生成時間が96時間で4%アンモニアの窒素ガスで育成したサンプル(c)では、肉眼でGaNの生成

\*【0016】この出願の発明により、結晶の核発生数、結晶サイズ、トータルな結晶収量ともに窒素ガスのみの場合よりも優れたものとなり、成長速度は大きく向上する。

【0017】そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【0018】

【実施例】金属のGaとNaを装入したるつぼ内における結晶生成時の圧力を50atm、温度を800℃と一定にして、 $N_2$ ガス100%と、アンモニア4%希釈の $N_2$ ガスを用いて48時間と96時間、結晶の生成を行った。

【0019】この際の出発条件は、次の表1のとおりとした。

【0020】

【表1】

が確認でき、最大結晶サイズ1.2mmのGaNの生成が確認された。

【0023】結晶の核発生数、結晶サイズ、トータルな結晶収量ともに窒素ガスのみの場合よりも優れたものとなり、成長速度は大きく向上する。

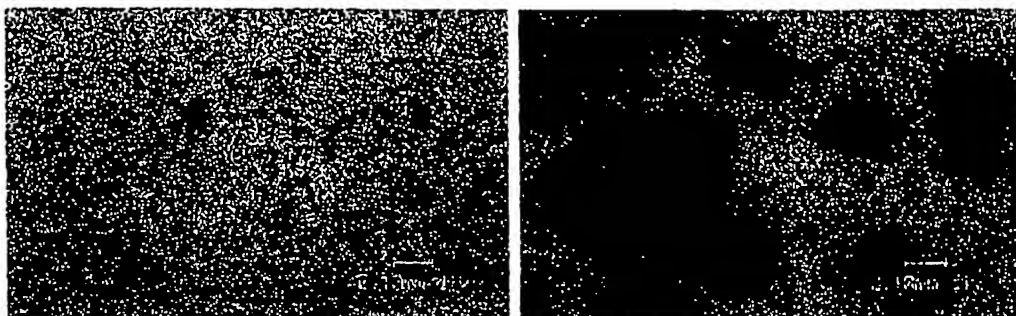
【0024】

【発明の効果】以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、GaN単結晶の成長速度を向上させて、核発生数、結晶サイズ、そしてトータルの結晶収量をより増大させることができる。

【図面の簡単な説明】

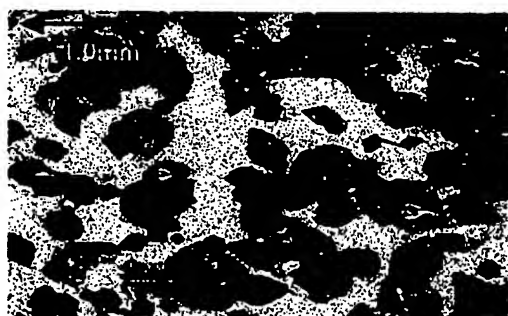
【図1】実施例の結果を例示した光学顕微鏡写真である。

【図1】



写真(a)  
生成時間 48h  $N_2$ ガス  
(GaN は生成されない)

写真(b)  
生成時間 48h  $NH_3$ 混合ガス  
(最大結晶サイズ 0.2mm)



写真(c)  
生成時間 96h  $NH_3$ 混合ガス  
(最大結晶サイズ 1.2mm)

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G077 AA02 BE15 CC06 EA04